# METHOD FOR PRODUCING A SLIP L'AYER-WHICH IS RESISTANT TO CORROSION AND OXIDATION

Patent number:

WO9942633

**Publication date:** 

1999-08-26

Inventor:

WYDRA GERHARD (DE); COSACK THOMAS (DE);

HINREINER WOLFGANG (DE)

Applicant:

MOTOREN TURBINEN UNION (DE); WYDRA

GERHARD (DE); COSACK THOMAS (DE); HINREINER

WOLFGANG (DE)

Classification:

- international:

C23C10/30; C23C10/00; (IPC1-7): C23C10/30

- european:

C23C10/30

Application number: WO1999DE00476 19990222 Priority number(s): DE19981007636 19980223

Also published as:

EP1060282 (A1) US6440499 (B1)

EP1060282 (B1) ES2175956T (T3 DE19807636 (C

Cited documents:

US3741791 US3883944 WO8500305

FR618485 GB1318609

more >>

Report a data error he

#### Abstract of WO9942633

The invention relates to a method for producing a slip layer which is resistant to corrosion and oxidation comprising the following steps: a) producing a slip material by mixing a binding agent solution with a starting powder containing AI or Cr and with an addition powder containing at least one element from AI, Pt, Pd or Si, whereby the addition powder does not contain AI when using a starting powder that is exclusively comprised of AI; b) depositing the slip material on a component; c) hardening the slip layer al temperatures ranging from room temperature to 450 DEG C, and d) heat treating in order to inwardly diffuse the slip layer into the component at temperatures ranging from 750 DEG C to 1250 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

INTERNATIONALE ZUSAMMENANI	<i></i>	tor DENT GEDIET DEG TITLE (1 C C)
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42633
C23C 10/30	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1999 (		CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(30) Prioritätsdaten: 198 07 636.3 23. Februar 1998 (23.02.98)	_	Veröffentlicht  Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): M TOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHER [DE/DE]; Postfach 50 06 40, D-80976 München	N GME	O- eintreffen. H
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WYDRA, Gerhard Quidenusweg 8, D-85764 Oberschleißheim (DSACK, Thomas [DE/DE]; Dorfstrasse 64, Taufkirchen (DE). HINREINER, Wolfgang Achalmstrasse 1, D-73235 Weilheim (DE).	DE). C D-820	O-   24

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SLIP LAYER WHICH IS RESISTANT TO CORROSION AND OXIDATION
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER KORROSIONS- UND OXIDATIONSBESTÄNDIGEN SCHLICKER-SCHICHT

### (57) Abstract

The invention relates to a method for producing a slip layer which is resistant to corrosion and oxidation comprising the following steps: a) producing a slip material by mixing a binding agent solution with a starting powder containing Al or Cr and with an addition powder that is exclusively comprised of Al; b) depositing the slip material on a component; c) hardening the slip layer at temperatures ranging from room temperature to 450 °C, and d) heat treating in order to inwardly diffuse the slip layer into the component at temperatures ranging from 750 °C to 1250 °C. powder containing at least one element from Al, Pt, Pd or Si, whereby the addition powder does not contain Al when using a starting

### (57) Zusammenfassung

Ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht, mit den Schritten: a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem Al oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus Al, Pt, Pd oder Si enthaltenen Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich Al enthaltenden von Raumtemperatur bis 450 °C und d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil bei Temperaturen von 750 °C bis 1250 °C.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moklau	TG	Togo
вв	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	II.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/42633 PCT/DE99/00476

# Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht.

Beim Betrieb von Bauteilen bei hohen Temperaturen sind deren freien Oberflächen stark korrodierenden und oxidierenden Bedingungen ausgesetzt. Beim Einsatz in Gasturbinen können derartige Bauteile z.B. aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaldbasis bestehen. Zum Schutz vor Korrosion, Oxidation oder Erosion werden die Bauteile mit Schichten versehen, die aus Metallpulvern hergestellt werden.

Bei einem bekannten Verfahren zum Herstellen einer Korrosions- und Oxidationsschutzschicht wird zunächst ein Metallpulver durch Plasmaspritzen od. dgl. auf ein Bauteil aufgebracht. Anschließend wird die Schicht einer Alitierung ausgesetzt und abschließend aufgeglüht.

Nachteilig bei diesem Verfahren sind die vielen, verhältnismäßig aufwendigen und insbesondere im Hinblick auf das erforderliche Plasmaspritzen teuren Verfahren s-schritte.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen einer Schlikkerschicht der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, das möglichst einfach und kostengünstig durchzuführen ist.

25

30

10

15

20

Die Lösung der Erfindung ist erfindungsgemäß durch die Schritte gekennzeichnet:

- a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem AI oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus AI, Pt, Pd oder Si enthaltenen Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich AI enthaltenden Ausgang spulver kein AI umfaßt,
- b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil,

WO 99/42633 PCT/DE99/00476

- c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450° C und
- d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 750° C bis 1250° C.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch das Zumischen von Zugabepulver zum Ausgangspulver ein ähnlicher Effkt wie z.B. beim klassischen Alitieren plasmagespritzter Schichten auftritt, das verhältnismäßig teure Plasmaspritzen und der Alitierprozeß jedoch entfällt. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sowohl zur Herstellung von Schutzschichten auf Neu- als auch auf Reparaturteilen einsetzen.

5

10

15

20

30

Es hat sich gezeigt, daß durch Diffusionsvorgänge zwischen dem Ausgangs- und Zugabepulver bzw. -werkstoff die Korrosions-, Oxidations- und Erosionsbeständigkeit der Schlickerschicht deutlich verbessert wird.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Al oder Cr enthaltende Ausgangspulver aus MCrAlY und/oder NiAl und/oder NiCrAl und/oder Al und/oder Cr, so daß sich mit derartigen Metallpulvern Schichten mit guten Korrosionsschutzeigenschaften herstellen lassen.

Beim Einsatz von MCrAIY als Ausgangspulver umfaßt M bevorzugt wenigstens ein Element aus Ni, Co oder Fe.

Bevorzugt weist sowohl das Ausgangs- als auch das Zugabepulver eine Korngrößenverteilung von 5 bis 120  $\mu m$  .

Der Schlickerwerkstoff wird bevorzugt mit einem Pinsel, einer Spritzpistole, durch Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren auf das Bauteil aufgetragen, w odurch sich im Vergleich zum Plasmaspritzen deutliche Kostenvorteile erzielen lassen.

Bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung des Verfahrens wird die Schlickerschicht etwa 2 Stunden lang wärmebehandelt, wobei dieses bevorzugt in einer Schutzgasatmosphäre, z.B. in Argon, oder im Vakuum durchgeführt werden kann.

5 Bevorzugt macht das Zugabepulver bis zu 35 Gew.-% des Gesamtgewichts aus Ausgangspulver und Zugabepulver aus.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

Bei einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Ausgang spulver aus MCrAlY und das Zugabepulver aus Al. Bei dem MCrAlY steht das M für
eine Mischung aus Ni und Co. Zur Herstellung des Schlickerwerkstoffs werden 75
Gew.-% MCrAlY und 25 Gew.-% Al bezogen auf das Gesamtgewicht aus Ausgangsund Zugabepulver gemischt. Zugemischt wird ferner ein anorganisches Bindemittel
bzw. eine Bindemittel-Lösung, wie z.B. eine 30 %-ige Chromphosphat-Lösung.

Zur Herstellung der Schlickerschicht wird der so gemischte Schlickerwerkstoff auf ein Bauteil, das gegen Korrosion und Oxidation geschützt werden soll, wie z.B. eine Turbinenschaufel einer Gasturbine, mit einem Pinsel aufgetragen. Das Bauteil kann z.B. aus einer Superlegierung auf Nickel- und Kobaldbasis bestehen. Aufgrund des anorganischen Bindemittels erfolgt eine Aushärtung bei 350° C.

Abschließend wird die Schlickerschicht bei einer Temperatur von 1060° C wärmebehandelt, um ein Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil zu erreichen. Die Wärmebehandlung erfolgt 2 Stunden lang in einer Argonatmosphäre. Je nach Anwendungsfall könnte die Wärmebehandlung alternativ auch in Vakuum oder einer Normalatmosphäre erfolgen.

20

WO 99/42633

PCT/DE99/00476

4

### Patentansprüche -

 Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht, gekennzeichnet durch die Schritte

5

10

a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem AI oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus AI,Pt,Pd oder Si umfassenden Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich AI enthaltenden Ausgang spulver kein AI umfaßt,

b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil,

- c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450° C und
- d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil bei Temperaturen von 750° C bis 1250° C.

15

 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Al oder Cr enthaltende Ausgangspulver aus MCrAIY und/oder NiAl und/oder NiCrAI und/oder Al und/oder Cr besteht.

20

- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspulver aus MCrAIY besteht und M wenigstens ein Element aus Ni, Co oder Fe umfaßt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
   gekennzeichnet, daß die Pulver jeweils eine Korngrößenverteilung von 5 bis 120 µm aufweisen.
  - Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen des Schlickerwerkstoffs mit einem Pinsel, einer Spritzpistole oder durch Tauchen erfolgt.
  - 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlickerwerkstoff auf ein Bauteil aus einer Superlegi erung auf Nickel- oder Kobaldbasis aufgetragen wird.

- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung im Vakuum durchgeführt wird.
- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch geken nzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.
  - Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch g ekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung über etwa 2 Stunden durchgeführt wird.
    - 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel organisch oder anorganisch ist.
- 15 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zugabepulver bis zu 35 Gew.-% des Gesamtgewichts aus Ausgangs- und Zugabepulver ausmacht.

20

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Into donal Application No PCT/DE 99/00476

A. CLASSI IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER C23C10/30		
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	ication and IPC	
	SEARCHED		
Minimum de IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classifica C23C	tion symbols)	
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields se	arched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data t	pase and, where practical, search terms used	
	,		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		····
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 741 791 A (DOUGLAS H. MAXWE 26 June 1973		1-8,10, 11
	see column 2, line 49 - column 3 claims 1-3	3, line 23;	
X	US 3 883 944 A (ROYAL E. DAVIS) 20 May 1975 see claims 1-8		1,5,8-10
х	WO 85 00305 A (INLAND STEEL COM 31 January 1985 see page 37; claims 1-14	PANY)	1,10
X	FR 618 485 A (METALLISATOR BERL AKTIEN-GESELLSCHAFT) 10 March 1 see page 1 - page 3		1,10
		-/	
X Fu	urther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
"A" docui	categories of cited documents : ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
"E" earlie	or document but published on or after the international g date	invention  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno	
white	ment which may throw doubts on priority claim(s) or ch is cited to establish the publication date of another ition or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the	ocument is taken alone claimed invention
"O" docu	iment referring to an oral disclosure, use, exhibition or emeans	cannot be considered to involve an in document is combined with one or ments, such combination being obvio in the art.	ore other such docu- ous to a person skilled
late	r than the priority date claimed he actual completion of the international search	"&" document member of the same patent  Date of mailing of the international se	
July 01 II	8 July 1999	15/07/1999	·-•
Name an	nd mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Flsen. D	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Jonal Application No PCT/DE 99/00476

		PCT/DE 99/00476
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7910 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 79-19531B XP002108269 & SU 602 603 A (RIGA CIVIL AVIATION) , 13 March 1978 see abstract	1,10
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 164 (C-076), 21 October 1981 & JP 56 093869 A (NIPPON STEEL CORP), 29 July 1981 see abstract	1
Α	GB 1 318 609 A (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) 31 May 1973 see claims 1-16	1,5-8
A	GB 1 210 026 A (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) 28 October 1970 see claims 1-8	1
Α	FR 2 115 147 A (UNITED AIRCRAFT CORPORATION) 7 July 1972 see claims 1-14	1-3
Α	WO 94 07004 A (ROLLS-ROYCE) 31 March 1994 see claims 39-42	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 101 (C-019), 19 July 1980 & JP 55 062158 A (KAWASAKI HEAVY IND LTD), 10 May 1980 see abstract	1,7,10
X,P	US 5 795 659 A (MEHAR C. MEELU) 18 August 1998 see column 4, line 28 - column 5, line 12 see column 6, line 59 - line 62; claims 1-61	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inti Jonal Application No PCT/DE 99/00476

Patent document eited in search report	t	Publication date		tent family ember(s)	Publication date
US 3741791	Α	26-06-1973	NONE		
US 3883944	Α	20-05-1975	US	3807030 A	30-04-1974
			AU	476740 B	30-09-1976
			AU	6398973 A	03-07-1975
			CA	998578 A	19-10-1976
•			DE	2363830 A	04-07-1974
			FR	2212441 A	26-07-1974
			GB	1419289 A	31-12-1975
			JP	49097735 A	17-09-1974
			SE	398131 B	05-12-1977
WO 8500305	Α	31-01-1985	US	4542048 A	17-09-1985
			CA	1238825 A	05-07-1988
			EP	0148938 A	24-07-1985
			US	4628004 A	09-12-1986
			US	4678717 A	07-07-1987
FR 618485	Α	10-03-1927	NONE		
GB 1318609	Α	31-05-1973	BE	757636 A	01-04-1971
			CH	552071 A	31-07-1974
			DΕ	1955203 A	13-05-1971
			FR	2071753 A	17-09-1971
			JP	48034292 B	20-10-1973
			ŇL	7015945 A	05-05-1971
			SE	358419 B	30-07-1973
			ZA	7007104 A	25-08-1971
GB 1210026		28-10-1970	AT	285277 B	27-10-1970
			BE	736266 A	31-12-1969
			CH	518376 A	31-01-1972
			DE	1796175 A	01-07-1971
			FR	2018097 A	29-05-1970
			NL	6913933 A,B	
			SE	344766 B	02-05-1972
			US	3819338 A	25-06-1974
			US	3677789 A	18-07-1972
FR 2115147		07-07-1972	CA	951191 A	16-07-1974
1.0 5449477	••	J. J. 13, L	GB	1362654 A	07-08-1974
			ÜS	3720537 A	13-03-1973
W0 9407004	A	31-03-1994	EP	0619856 A	19-10-1994
			JP	8501351 T	13-02-1996
			US	5795659 A	18-08-1998
US 5795659	A	18-08-1998	EP	0619856 A	19-10-1994
			JР	8501351 T	13-02-1996
			WO	9407004 A	31-03-1994